

## DE4406648

### Publication Title:

Catalytic reduction of hydrocarbons, carbon monoxide and nitrogen oxides from i.c engine exhaust

### Abstract:

#### Abstract of DE4406648

Proceeding downstream from the engine, a first catalyst converts at least the HC- and CO components. One further catalyst at least, converts the HC-, CO- and NOx components. Whilst the engine is running, both these catalysts in series, receive the entire flow, i.e. there is no bypassing at any time. During the cold start phase, to reduce HC- and CO emissions, the first catalyst is worked leaner than stoichiometric. In a further step, the exhaust gas composition is controlled by adjusting the mixture lambda value to stoichiometric. Catalytic conversion becomes largely inactivated in the first catalyst (1,1'), and continues in the second (2,2'). The catalyst substrates, and the action of catalysts, including platinum and the rare earths cerium and lanthanum oxide, are also discussed. Details of a device to carry out substantially the process above, are also claimed. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 44 06 648 C 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**F 01 N 3/20**  
B 01 D 53/86  
B 01 J 23/56

②1 Aktenzeichen: P 44 06 648.1-13  
②2 Anmeldetag: 1. 3. 94  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 10. 8. 95

DE 44 06 648 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Mercedes-Benz AG, 70327 Stuttgart, DE

⑦2 Erfinder:

Zahn, Wolfgang, Dipl.-Ing., 71640 Ludwigsburg, DE;  
Loose, Gunter, Dipl.-Ing., 71686 Remseck, DE;  
Hirschmann, Axel, Dipl.-Ing., 73037 Göppingen, DE

⑥6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	42 05 496 C1
DE	25 54 359 C2
DE	22 08 190 C3
DE	36 42 018 A1
DE	33 37 903 A1
US	50 51 244
EP	04 27 492 A2
EP	04 10 440 A1
EP	03 87 611 A2
JP	04-2 87 820 A

⑥4 Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren

⑥7 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren mit einer Katalysatoranlage, die einen in Abgasströmungsrichtung ersten Katalysator und mindestens einen stromab des ersten Katalysators angeordneten zweiten Katalysator zur Umsetzung von HC-, CO- und NO<sub>x</sub>-Abgasbestandteilen umfaßt und beide Katalysatoren während der gesamten Betriebsdauer des Motors von Abgasen durchströmt werden, wobei der erste Katalysator mindestens zur katalytischen Umsetzung von HC- und CO-Abgasbestandteilen geeignet ist. Um ein gattungsgemäßes Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens möglichst einfach und kostengünstig so auszubilden, daß bei gleichbleibend guter Reduzierung der Abgasschadstoffe eine wesentlich bessere Dauerhaltbarkeit des ersten Katalysators erreicht wird, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß in einem ersten Verfahrensschritt zur Verminderung der HC- und CO-Emission der erste Katalysator während der Kaltstartphase überstöchiometrisch betrieben wird und in einem zweiten Verfahrensschritt, bei Lambda-geregelter stöchiometrischer Abgaszusammensetzung, die katalytische Umsetzung des Abgases im ersten Katalysator mindestens weitgehend inaktiviert ist und im zweiten Katalysator erfolgt.

DE 44 06 648 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Aus der JP 4-287 820 (A) ist ein gattungsgemäßes Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Reinigung von Abgasen mittels einer Katalysatoranlage bekannt, die einen in Abgasströmungsrichtung ersten Katalysator und mindestens einen stromab des ersten Katalysators angeordneten zweiten Katalysator zur Umsetzung von HC-, CO- und NO<sub>x</sub>-Abgasbestandteilen umfaßt. Beide Katalysatoren werden während der gesamten Betriebsdauer des Motors von Abgasen durchströmt, wobei der erste Katalysator mindestens zur katalytischen Umsetzung von HC- und CO-Abgasbestandteilen geeignet ist und wobei in einem ersten Verfahrensschritt zur Verminderung der HC- und CO-Emission der erste Katalysator während der Kaltstartphase überstöchiometrisch betrieben wird.

Die EP 0 427 494 A2 zeigt ebenfalls ein Verfahren zur Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren mit einer Katalysatoranlage bekannt, die einen in Abgasströmungsrichtung ersten Katalysator und einen stromab des ersten Katalysators angeordneten zweiten Katalysator umfaßt. Der als motornaher Startkatalysator mit niedriger Anspringtemperatur ausgebildete erste Katalysator wie auch der als motorferner Unterboden-Katalysator ausgebildete zweite Katalysator wird während der gesamten Betriebsdauer des Motors von Abgasen durchströmt, wobei beide Katalysatoren jeweils herkömmliche Dreiwege-Katalysatoren sind.

Aus dem gattungsfremden Stand der Technik DE 42 05 496 C1 ist eine Bypassierung des motornahen Katalysators zum Schutz vor thermischer Überlastung bei Erreichen der Anspringtemperatur eines motorfernen Katalysators bekannt.

Zum allgemeinen Hintergrund wird noch auf die Druckschriften DE 22 08 190 C3, DE 25 54 359 C2, DE 33 37 903 A1, DE 36 42 018 A1, EP 0 387 611 A2, EP 0 410 440 A1 und US-PS 5 051 244 verwiesen.

Ein Nachteil gattungsgemäßer Verfahren liegt darin, daß beispielsweise bei motornah angeordneten Katalysatoren (z. B. Startkatalysatoren) über die gesamte Betriebsdauer des Motors betrachtet eine sehr hohe thermische Belastung des Katalysators entsteht, die dessen beschleunigte Alterung zur Folge hat. Die thermische Belastung rührt nur zum Teil von der im motornahen Bereich noch relativ hohen mitgeführten Wärmemenge des Abgases her. Einen weiteren, wesentlichen Beitrag zur thermischen Belastung, besonders bei betriebswarmem Motor, liefert die exotherme Umsetzung von Kohlenwasserstoff (HC)- und Kohlenmonoxid (CO)-Abgasbestandteilen in herkömmlichen motornahen Katalysatoren, die eine mittlere Temperaturerhöhung in der Größenordnung von 100°C gegenüber dem Katalysatoreintritt bewirkt. In kleinen, lokalen Katalysator-Bereichen ist die Temperaturerhöhung noch wesentlich größer, weshalb bei hoher Abgastemperatur und großer Wärmemenge des mitgeführten Abgases diese zusätzliche Temperaturerhöhung entscheidend zur beschleunigten Alterung des motornahen Katalysators beiträgt.

Ein Nachteil von bekannten Katalysatoranlagen mit einer wahlweisen Bypassierung des motornahen Startkatalysators zu dessen Schutz vor thermischer Überlastung im betriebswarmen Motorzustand ist die relativ komplizierte Bauweise und teure Herstellung derartiger

Katalysatoranlagen nebst Bypaßleitungen und Steuerungseinrichtungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren möglichst einfach und kostengünstig so auszubilden, daß bei gleichbleibend guter Reduzierung der Abgasschadstoffe eine wesentlich bessere Dauerhaltbarkeit der Katalysatoranlage erzielt wird.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß trotz der permanenten Abgasströmung durch den in Abgasströmungsrichtung ersten Katalysator dieser während des gesamten Motorbetriebs höchstens mit einer Temperatur belastet wird, die geringfügig über der Abgastemperatur am Katalysator-Eintritt im betriebswarmen Motorzustand liegt, wodurch die thermische Belastung des in Abgasströmungsrichtung ersten Katalysators erheblich reduziert und damit dessen Dauerhaltbarkeit wesentlich verbessert wird. Die höhere Dauerhaltbarkeit wird vorteilhaft und erfindungsgemäß dadurch erzielt, daß der erste Katalysator in unten näher beschriebener Weise nur in der Kaltstartphase bei überstöchiometrischer Abgaszusammensetzung katalytisch aktiv ist und bei  $\lambda$ -geregelter, stöchiometrischer Abgaszusammensetzung (ab Erreichen der Betriebstemperatur des Verbrennungsmotors) weitgehend katalytisch inaktiv ist.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich bei einem als Oxidationskatalysator ausgebildeten ersten Katalysator, der erfindungsgemäß bei  $\lambda$ -geregeltem Abgasstrom inaktiviert ist, da dieser Katalysator auch die Dreiwege-Funktion eines nachgeschalteten Dreiwege-Katalysators sicherstellt, in dem der (inaktivierte) Oxidationskatalysator bei  $\lambda$ -geregeltem Abgasstrom HC und CO chemisch unverändert passieren läßt und so diese Verbindungen als Hilfsreaktionspartner im Dreiwege-Katalysator zur Verfügung stehen.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß durch die Möglichkeit der Einsparung einer Bypassierung für motornahen Startkatalysatoren eine bauliche Vereinfachung erreichbar und eine wesentliche Reduzierung der Fertigungskosten für die gesamte Katalysatoranlage erzielbar ist.

Durch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2 wird durch die Verhinderung bzw. sehr starke Reduzierung der wechselweisen Adsorption und Desorption von Sauerstoff in dem in Abgasströmungsrichtung ersten Katalysator eine exotherme Umsetzung von HC- und CO-Abgasbestandteilen bei  $\lambda$ -geregelter stöchiometrischer Abgaszusammensetzung auch oberhalb dessen Anspringtemperatur verhindert bzw. sehr stark reduziert. Die Begründung für die Verhinderung der exothermen Umsetzung von HC und CO liegt darin, daß nunmehr kein Ausgleich der durch die  $\lambda$ -Regelung des Motors hervorgerufenen pulsierenden Konzentrationen der Abgasbestandteile (Mager- und Fettphasen des Abgases in der engen Umgebung von  $\lambda = 1$ ) durch Adsorption bzw. Desorption von Sauerstoff erfolgt, wie dies bei herkömmlichen Katalysatoren notwendig ist, um dessen "Dreiweg-Wirkung" wie bei exakt  $\lambda = 1$  zu erhalten. Auf die wechselweise Adsorption und Desorption von Sauerstoff im ersten Katalysator kann verzichtet werden, weil dieser in der Kaltstartphase ohne  $\lambda$ -Regelung und mit Luftüberschuß arbeitet und somit genügend

Sauerstoff für die Oxidation von HC und CO im Abgas selbst bereitgestellt ist. Zudem ist eine Reduktion von  $\text{NO}_x$  während der Kaltstartphase wegen dessen vernachlässigbar geringer Menge im Abgas nicht notwendig.

Eine besonders vorteilhafte und für strenge Emissionsanforderungen bevorzugt geeignete Bauausführung der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2 wird durch die drei seriell angeordneten Katalysatoren zum einen durch die oben beschriebene Reduzierung der Kaltstart-Emissionen durch den motornah angeordneten Startkatalysator (Dreiwege-Katalysator oder Oxidationskatalysator) erreicht, zum anderen erfolgt im betriebswarmen Motorzustand eine sehr effektive Umsetzung aller drei Abgaskomponenten  $\text{NO}_x$ , CO und HC. Wie bereits oben erwähnt, stehen HC und CO bei betriebswarmem Motor durch die Inaktivierung des ersten Katalysators in genügender Menge als Hilfsreaktionspartner für die katalytische Reduktion von  $\text{NO}_x$  im nachgeschalteten zweiten Katalysator, der ein auf die Reduktion von  $\text{NO}_x$  optimierter Dreiwege-Katalysator ist, zur Verfügung. Die nach dem zweiten Katalysator verbleibenden HC- und CO-Reste werden im stromab des zweiten Katalysators angeordneten Oxidationskatalysator umgesetzt.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den übrigen Unteransprüchen und der Beschreibung hervor.

In den Zeichnungen ist die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine graphische Darstellung des qualitativen Verlaufs der Abgas-Schadstoffmengen HC, CO und  $\text{NO}_x$  während der Kaltstartphase eines Verbrennungsmotors im nicht  $\lambda$ -geregelten Abgasstrom mit überstöchiometrischer Abgaszusammensetzung in Durchströmungsrichtung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, die eine Katalysatoranlage mit drei Katalysatoren umfaßt und

Fig. 2 eine graphische Darstellung analog Fig. 1 des qualitativen Verlaufs der Abgas-Schadstoffmengen im betriebswarmen Motorzustand bei  $\lambda$ -geregeltem Abgasstrom mit stöchiometrischer Abgaszusammensetzung.

Die Fig. 1 und 2 zeigen in jeweils einer graphischen Darstellung den qualitativen Verlauf der Abgas-Schadstoffmengen HC, CO und  $\text{NO}_x$  in Durchströmungsrichtung einer nicht näher dargestellten Katalysatoranlage mit drei Katalysatoren 1, 2 und 3 zur Reinigung von Abgasen aus einem nicht dargestellten Verbrennungsmotor. Dabei ist der Katalysator 1 ein in Abgasströmungsrichtung erster Katalysator, der Katalysator 2 ist stromab des Katalysators 1 und der Katalysator 3 wiederum stromab des Katalysators 2 angeordnet.

Zur Vereinfachung der Darstellung sind die einzelnen Katalysatoren 1–3 nebeneinanderliegend angedeutet. Deren tatsächliche Anordnung ist prinzipiell bekannt und geht, soweit zur Beschreibung der Erfindung notwendig, im genaueren aus der folgenden Beschreibung hervor.

Fig. 1 zeigt den qualitativen Verlauf der Schadstoffmengen für Kohlenmonoxid CO (Graph  $a_k$ ), Kohlenwasserstoffe HC (Graph  $b_k$ ) und Stickoxide  $\text{NO}_x$  (Graph  $c_k$ ) im Abgas über die gesamte Katalysatoranlage während der Kaltstartphase und Fig. 2 zeigt in analoger Weise den qualitativen Verlauf der Schadstoffmengen im betriebswarmen Motorzustand (Graphen  $a_w$ ,  $b_w$  und  $c_w$  für CO, HC und  $\text{NO}_x$ ).

Im unten näher beschriebenen Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist der in Abgasströmungsrichtung erste Katalysator 1 ein motornah angeordneter Startkatalysator 1', der als Oxidationskatalysator ausgebildet ist und der erfindungsgemäß bei  $\lambda$ -geregelter Abgaszusammensetzung katalytisch inaktiv ist. Der Katalysator 2 ist ein motorfern angeordneter Unterboden-Katalysator 2', der als  $\text{NO}_x$ -optimierter Dreiweg-Katalysator ausgebildet ist und der Katalysator 3 ist in Abgasströmungsrichtung hinter dem Katalysator 2 angeordnet und als herkömmlicher Oxidationskatalysator 3 ausgebildet.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das Ausführungsbeispiel beschränkt. So ist der Katalysator 1 auch als motornah angeordneter Dreiweg-Katalysator oder, in einem Katalysatorgehäuse mit mehreren Katalysatoren, als in Abgasströmungsrichtung erster Katalysator der Katalysatoranlage ausführbar, wobei das Katalysatorgehäuse selbst entweder motornah oder motorfern angeordnet ist. Der Katalysator 2 ist beispielsweise auch als herkömmlicher Dreiweg-Katalysator ausführbar.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand des Ausführungsbeispiels beschrieben, betrachtet vom Warmlauf des Motors bis zum Erreichen des betriebswarmen Motorzustandes.

1. Einige Sekunden nach dem Beginn der Warmlaufphase (Zündschlüsseldrehung) erreicht der motornah Oxidationskatalysator 1' (bzw. der in Abgasströmungsrichtung erste Katalysator) seine Anspringtemperatur. In einem ersten Verfahrensschritt erfolgt keine  $\lambda$ -Regelung des Abgasstromes und die Abgaszusammensetzung ist überstöchiometrisch, weshalb nur eine Oxidation von HC und CO im motornahen Katalysator in an sich bekannter Weise erfolgt. Die motorfern angeordneten Katalysatoren 2' und 3' haben ihre Anspringtemperatur noch nicht erreicht weshalb das gereinigte Abgas ohne weitere katalytisch unterstützte chemische Veränderung das Abgassystem verläßt (Graphen  $a_k - c_k$  in Fig. 1).

2. Bei Erreichen des betriebswarmen Motorzustandes hat auch der motorferne Dreiweg-Katalysator seine Anspringtemperatur (ca. 300–350°C) erreicht. Nun setzt in einem zweiten Verfahrensschritt die an sich bekannte  $\lambda$ -Regelung des Abgases ein, wodurch dessen stöchiometrische Zusammensetzung ( $\lambda = 1$ ) erreicht wird. Bei stöchiometrischer Abgaszusammensetzung wird nun erfindungsgemäß der motornah Katalysator 1 in unten näher beschriebener Weise weitgehend inaktiviert und die katalytische Umsetzung der HC, CO und  $\text{NO}_x$ -Komponenten erfolgt im wesentlichen nur im motorfernen Dreiweg-Katalysator 2' (Graphen  $a_w - c_w$  in Fig. 2).

Für sehr strenge Emissionsanforderungen können auch, wie in Fig. 2, zwei motorferne Katalysatoren 2' und 3' angeordnet sein, wobei der Katalysator 2' auf die Reduktion von  $\text{NO}_x$  optimiert ist und der in Strömungsrichtung hinter diesem angeordnete Katalysator 3' die Oxidation der restlichen HC- und CO-Abgasschadstoffe übernimmt.

Zum besseren Verständnis wird die Erfindung anhand einer in der Kraftfahrzeugtechnik weit verbreiteten Katalysatorbauart für Oxidationskatalysatoren und Drei-

wege-Katalysatoren näher erläutert.

Bekannte Katalysatoren umfassen einen multizellularen, keramischen Monolithen, auf den zur Vergrößerung der katalytisch reaktiven Oberfläche eine hochporöse Trägerschicht (Washcoat) aufgebracht ist. Diese Trägerschicht besteht aus Aluminium-Oxid in  $\gamma$ -Phase ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und einer Mischung aus Stabilisatoren und Promotoren.

Stabilisatoren, vorwiegend Seltenerdmetalle wie Cer Ce, Lanthan La, Barium Ba und deren Oxide, werden zur Verhinderung der Kristallphasenumwandlung der hochporösen allotropen Modifikation  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in die geringporöse und wenig temperaturbeständige allotrope Modifikation  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und damit zur Erhaltung der großen reaktiven Oberfläche und der Temperaturbeständigkeit der Trägerschicht zugegeben.

Promotoren (z. B. Ce, Nickel Ni) dienen zur Unterstützung der katalytischen Umsetzung von HC und CO (Oxidationskatalysator) bzw. HC, CO und  $\text{NO}_x$  (Dreiwege-Katalysator).

In der Trägerschicht sind katalytisch aktive Edelmetalle dispergiert, wobei zur katalytischen Unterstützung der Oxidationsreaktion von HC und CO speziell Platin Pt und Palladium Pd und Pt/Pd-Verbindungen (Oxidationskatalysatoren) und zur katalytischen Unterstützung der Reduktionsreaktion von  $\text{NO}_x$  zusätzlich Rhodium Rh und Pt/Rh-Verbindungen (Dreiwege-Katalysatoren) in bekannter Weise verwendet werden. In der Trägerschicht sind weitere Elemente enthalten, so zum Beispiel Zirkoniumoxid  $\text{ZrO}_2$ , das ein Zusammensintern der Katalysator-Edelmetalle bei hohen Temperaturen verhindert.

Der mit dem Abgas in Berührung kommende Teil der Trägerschicht (Washcoat) mit den auf ihr dispergierten katalytisch aktiven Edelmetallen bildet die katalytisch aktive Schicht des Katalysators.

Oxidationskatalysatoren werden normalerweise für die Reinigung von Abgas mit überstöchiometrischer Zusammensetzung (Luftüberschuß,  $\lambda > 1$ ) verwendet, wobei der für die Oxidation von HC und CO notwendige Sauerstoff  $\text{O}_2$  direkt aus dem Abgas bezogen wird.

Dreiwege-Katalysatoren setzen bekanntermaßen die Schadstoffe HC, CO,  $\text{NO}_x$  des Abgases simultan und genau dann optimal um, wenn das zu reinigende Abgas in stöchiometrischer Zusammensetzung ( $\lambda = 1$ ) im Katalysator vorhanden ist.

Durch die von der  $\lambda$ -Regelung herrührenden pulsierenden Abgaskonzentrationen (Konzentrationswechsel zwischen geringfügig fettem Gemisch  $\lambda < 1$  oder geringfügig magerem Gemisch  $\lambda > 1$  mit einer Pulsationsfrequenz in der Größenordnung von 1 Hz) in enger Umgebung von exakt  $\lambda = 1$  ist es für den  $\lambda$ -geregelten Dreiwege-Katalysator funktionsnotwendig, daß er die Fähigkeit zur wechselweisen Adsorption und Desorption von Sauerstoff besitzt, und zwar in der Weise, daß bei geringfügig magerem Gemisch Sauerstoff adsorbiert wird und bei geringfügig fettem Gemisch der vorher adsorbierte Sauerstoff desorbiert wird, so daß das Abgas trotz geringfügig unstöchiometrischer Zusammensetzung an der katalytisch reaktiven Schicht selbst möglichst exakt als stöchiometrisches Gemisch vorliegt.

Ein chemisches Element, das diese geforderte Eigenschaft der "Zwischenspeicherung" von Sauerstoff hat, ist beispielsweise Cer, das wie bereits erwähnt, als Stabilisator und Promotor in der katalytischen reaktiven Schicht verwendet wird. Wegen dieser vielseitigen Eigenschaften findet Cer in der Katalysator-Technik breite Anwendung, weshalb die meisten Katalysatoren, ins-

besondere auch Oxidationskatalysatoren, eine gute Fähigkeit zur Zwischenspeicherung von Sauerstoff besitzen.

Problematisch wird diese Sauerstoffspeichereigenschaft besonders für motornah angeordnete Startkatalysatoren, da bei betriebswarmem Motorzustand die exotherme Umsetzung von HC und CO zusätzlich zur hohen Abgastemperatur im motornahen Bereich eine mittlere Temperaturerhöhung des motornahen Katalysators in der Größenordnung von  $100^\circ\text{C}$  gegenüber dem Katalysatoreintritt bewirkt. In kleinen, lokalen Bereichen des Katalysators ist die Temperaturerhöhung noch erheblich größer, so daß durch die Überhitzung des motornahen Katalysators während des gesamten Betriebs des Motors in warmgelaufenen Zustand der Alterungsprozeß des Startkatalysators stark beschleunigt wird. Die Temperaturerhöhung durch exotherme Umsetzung von HC und CO findet in gleichem Maße auch bei motorfernen Unterboden-Katalysatoren statt, bei denen jedoch, wegen der geringeren im Abgas mitgeführten Wärmemenge, die thermische Grundbelastung geringer ist.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens liegt darin, daß die wechselweise Adsorption und Desorption von Sauerstoff speziell für motornahen Startkatalysatoren gezielt vermieden wird, da wegen der geringen  $\text{NO}_x$ -Rohemission während der Warmlaufphase nur HC und CO oxidiert werden müssen, wobei der für diese Oxidation nötige Sauerstoff dem überstöchiometrisch zusammengesetzten Abgas selbst entnommen wird.

Die wechselweise Adsorption und Desorption von Sauerstoff wird dadurch vermieden, daß das in der katalytisch aktiven Schicht als Stabilisator und Promotor verwendete Cer durch andere Seltenerdmetalle ersetzt wird, die zwar eine stabilisierende Wirkung für die allotrope Modifikation  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aber keine oder nur eine sehr geringe Fähigkeit zur wechselweisen Adsorption und Desorption von Sauerstoff besitzen. Ein Beispiel eines Seltenerdmetalls bzw. eines Seltenerdmetalloxids mit dieser gewünschten Eigenschaft ist Lanthan bzw. Lanthanoxid, das anstelle von Cer bzw. Ceroxid verwendet wird. Somit steht bei einer  $\lambda$ -geregelten, stöchiometrischen Abgaszusammensetzung im motornahen Katalysator keine nennenswerte Menge von freiem Sauerstoff für die Oxidation von HC und CO zur Verfügung, weshalb nunmehr keine oder nur eine sehr geringe Oxidation von HC und CO im Katalysator stattfindet. Der motornahen Startkatalysator ist inaktiviert.

Der in Abgasströmungsrichtung erste Katalysator ist vorzugsweise ein Oxidationskatalysator, kann jedoch prinzipiell auch als Dreiwege-Katalysator ausgebildet sein.

Der erste Katalysator, insbesondere in der Ausführung als Startkatalysator, ist zur schnellen Erwärmung relativ kleinvolumig ausgelegt und besitzt, zur Erzielung einer möglichst niederen Anspringtemperatur, einen relativ hohen Pd-Anteil und/oder Pt-Anteil in der Katalysator-Edelmetall-Dispersion und der Stabilisator auf der Basis von z. B. Lanthan bzw. Lanthanoxid ersetzt bisher übliche Stabilisatoren auf der Basis von Cer bzw. Ceroxid.

Die Temperaturerhöhung im Startkatalysator durch die exotherme Umsetzung von HC und CO während der Kaltstartphase ist hinsichtlich der thermischen Belastung unkritisch, da der Startkatalysator allenfalls gegen Ende der Kaltstartphase und nur für kurze Zeit geringfügig über die Temperatur des Abgases beim betriebs-

warmen Motor erwärmt wird, bevor der Startkatalysator durch die einsetzende  $\lambda$ -Regelung inaktiviert wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren mit einer Katalysatoranlage, die einen in Abgasströmungsrichtung ersten Katalysator und mindestens einen stromab des ersten Katalysators angeordneten zweiten Katalysator zur Umsetzung von HC-, CO- und NO<sub>x</sub>-Abgasbestandteilen umfaßt und beide Katalysatoren während der gesamten Betriebsdauer des Motors von Abgasen durchströmt werden, wobei der erste Katalysator mindestens zur katalytischen Umsetzung von HC- und CO-Abgasbestandteilen geeignet ist und wobei in einem Verfahrensschritt zur Verminderung der HC- und CO-Emission der erste Katalysator während der Kaltstartphase überstöchiometrisch betrieben wird, dadurch gekennzeichnet, daß in einem weiteren Verfahrensschritt, bei Lambda-geregelter stöchiometrischer Abgaszusammensetzung, die katalytische Umsetzung des Abgases im ersten Katalysator (1, 1') mindestens weitgehend inaktiviert ist und im zweiten Katalysator (2, 2') erfolgt.
2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, wobei die Vorrichtung eine Katalysatoranlage aufweist, die einen in Abgasströmungsrichtung ersten Katalysator und mindestens einen stromab des ersten Katalysators angeordneten zweiten Katalysator zur Umsetzung von HC-, CO- und NO<sub>x</sub>-Abgasbestandteilen umfaßt und beide Katalysatoren während der gesamten Betriebsdauer des Motors von Abgasen durchströmt werden, wobei der erste Katalysator mindestens zur katalytischen Umsetzung von HC- und CO-Abgasbestandteilen geeignet ist und wobei der erste Katalysator eine katalytisch reaktive Schicht umfaßt, die keine oder nur eine sehr geringe Fähigkeit zur wechselweisen Adsorption und Desorption von Sauerstoff besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoranlage drei seriell angeordnete Katalysatoren (1', 2', 3') umfaßt, wobei in Abgasströmungsrichtung betrachtet der erste Katalysator (1') ein im betriebswarmen Motorzustand mindestens weitgehend inaktiver Oxidationskatalysator, der zweite Katalysator (2') ein auf die Reduktion von NO<sub>x</sub> optimierter Dreiwege-Katalysator und der dritte Katalysator (3') ein herkömmlicher Oxidationskatalysator ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Katalysator (1') ein motornaher Startkatalysator ist und der zweite Katalysator (2') mit dem dritten Katalysator (3') in einem gemeinsamen, motorfern angeordneten Katalysatorgehäuse zusammengefaßt sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die drei Katalysatoren (1', 2', 3') in einem motornah oder motorfern angeordneten Katalysatorgehäuse zusammengefaßt sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

